



特許

昭和48年 8月 6日

特許庁長官 東 部 英 雄 殿

1. 発明の名称

工業用抗菌剤

2. 発明者

新島保太郎 新島保太郎 新島保太郎 新島保太郎

新島保太郎 新島保太郎 新島保太郎 新島保太郎

高 木 俊 雄 (ほか2名)

3. 特許出願人

東京都中央区日本橋3丁目8番8号

協和ガス化学工業株式会社

代表取締役 佐 石 剛 (ほか1名)

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目18番8号

電力ビル 株式会社 クラレ 内

電話 東京 03(371)1821(代)

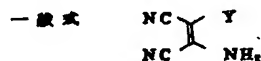
(3747)弁理士 本 多 昭

明 細 書

1. 発明の名称

工業用抗菌剤

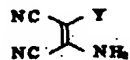
2. 特許請求の範囲



(式中Yは、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOR}$ または $-\text{N}=\text{CH}-\text{R}'$ を表わし、Rは低級アルキル基を表わし、R'はアルキル基、ジメチルアミノ基、置換基を有するアリール基または置換基を有するフリル基を表わす。)で表わされる化合物を有効成分とする工業用抗菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Yは $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOR}$ または $-\text{N}=\text{CH}-\text{R}'$ を表わし、Rは低級アルキル基を表わし、

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-19127

⑬公開日 昭51.(1976) 2.16

⑭特願昭 49-90097

⑮出願日 昭49.(1974) 8.6

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号 7248 43

6516 49 6564 43

7167 49 8564 43

7167 49 7192 44

⑯日本分類

30 F371.22
30 F371.14
30 F371.214
16 B684
16 C51
16 C52
16 E311

⑰Int.Cl²

A01N 9/20
C07C/21/45
C07D307/38
C07D307/70

R'はアルキル基、ジメチルアミノ基、置換基を有するアリール基または置換基を有するフリル基を表わす。)で表わされる化合物を有効成分とする抗菌剤に関する。

本発明は、上記一般式で表わされる化合物が良好な抗菌力を有し、毒性も少なく、抗菌剤として有用であるという新規な知見に基づくものである。本発明の化合物は、C・H・N・Oよりなり、金属、ヘロゲン、硫黄、リン等を含まないため、使用後の環境汚染の恐れがなく、又低濃度になると比較的分解し易く、開放系の用途で使用しても支障を招く心配がない。又、細菌、酵母、糸状菌のいずれに対しても抗菌力を示すが、特にグラム陽性菌、酵母に対する効果良好である。用途としては、工業用水中のスライム抑制剤、金属加工油の防錆剤、塗料の防錆防霉剤、各種資材の防錆、防霉剤として工業用等に広い用途を有する。

本発明の実施に際しては原料のままでもよく、水、アセトン、ジメチルホルムアミド等の溶媒

に等かして使用してもよく、或は、界面活性剤、その他の助剤を適用してもよい。

又、他の殺菌剤と併用することも有利である。本発明に使用する一般式の化合物の例として次の如きものがあげられる。

すなわち、一般式 $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{Y}$ において、

Y が $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOR}$ の場合の R としてはメチル基、エチル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられ、それらの化合物が使用される。また、 Y が $-\text{N}=\text{CH}-\text{R}'$ である場合の R' としてはメチル基・プロピル基・ブチル基・オクチル基などのアルキル基、ジメチルアミノ基、エトキシ基・ヘキソゲン・アルコキシ基・水酸基などの C-H 以外の元素を含む置換基を有しうる、フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基またはアルキル基、アルコキシ基、エトキシ基またはヘキソゲンなどの置換基を有しうるアリール基があげられ、これらの化合物が使用される。これらの化合物の 1 部について化学構造式

および性状を下記に示す。

化学構造	性 状
1) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	白色針晶 融点 155.1℃
2) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	白色針晶 融点 65~8℃
3) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	白色針晶 融点 66.5~85℃
4) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	白色針晶 融点 88~95℃
5) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	白色針晶 融点 179~82℃
6) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	白色針晶 融点 61~6℃
7) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	白色針晶 融点 82~7℃

8) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	黄色針晶 融点 19.1℃
9) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	黄色針晶 融点 25.7~8℃
10) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	白色針晶 融点 24.0~5℃
11) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	白色針晶 融点 2.14℃
12) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	白色針晶 融点 128~6℃
13) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_7$	白色針晶 融点 14.5~8℃
14) $\text{NC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2$	黄色針晶 融点 2.12~4.6℃

なお、1) ~ 7)、10)、12)、14) は新規化合物である。これらの化合物はいずれもジアミ

ノマレオニトリルの誘導体であるが、製造法の例を次に示す。

ジアミノマレオニトリル 5.4 g および 5-エトキフルフルアル 7.05 g を 50 cc のナフヒドフランに溶解し、40℃ で 60 分間攪拌した。生成する赤色沈殿をろ別して 5-エトキフルフリジンジアミノマレオニトリル 12.1 g を得る。

ジアミノマレオニトリル 6 g とアセト酢酸エチル 6.5 g を無水塩化水素触媒を用い、エタノール 80 cc 中で 4 時間攪拌させることにより 5.9 g の (1-メチル-2-エトキシカルボニルビニル)ジアミノマレオニトリルを得る。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

前記 1) ~ 14) の化合物の抗菌スペクトルを求めた。その結果を第 1 表に示す。なお、表中の数字は感染希釈法による最低発育阻止濃度 (ppm) を示す。

第 1 表

菌名 化合物	M.p	E.s	E.c	A.s	P.s	A.n	P.e	T. T-1	G.c	T.c
(1)	1	1	33	33	33	33	33	10	33	33
(2)	6	6	100	100	100	333	100	100	100	66
(3)	3	3	100	100	100	100	100	33	66	10
(4)	6	10	100	100	100	100	100	100	100	100
(5)	3	3	33	33	33	33	33	33	66	33
(6)	1	1	330	330	330	100	66	33	66	66
(7)	3	3	100	100	100	330	100	100	100	100
(8)	66	10	660	660	660	660	660	330	66	330
(9)	6	3	330	330	100	330	330	100	100	100
(10)	33	6	660	660	660	660	660	330	66	330
(11)	6	6	330	330	330	330	330	100	66	66
(12)	33	33	330	330	330	330	330	100	330	330
(13)	6	6	66	100	66	100	33	100	66	100
(14)	3	3	3	33	100	330	330	100	100	330

特開 昭51-19127(3)

表中の菌の正式名称とその培養条件は下記の通りである。

M.p	スタフィロコッカス・アウレアス	55℃ 48時間培養 ブイヨン培地
E.s	バチルス・ズブテリス	
E.c	エセリチア・コリ	
A.s	エアロバクター・アエロゲネス	
P.s	シユードモナス・アエルギノサ	28℃ 7日培養 クアベック培地
A.n	アスペルギルス・ニガー	
P.e	ペシトリウム・チトリタム	
T.c	トリコプシス・キャンディダ	
T-1	トリコプシス・T-1	クアベック培地
G.c	ゲトリカ・キャンディダ	

実施例 2

下記の金属加工油を水で20倍に希釈し、鉄板の切削くずを希釈液に対し、5重量%加えて37℃のフランクヤ中に入れ、毎日8時間ずつ、1分間70回の通まで振とうした。

7日及び21日後にとり出して腐蝕の有無及び生菌数を検査したところ成績は第2表の通り

であつた。本発明がすぐれていることがわかる。

- (A) シミロン E P-7 (大同化学工業、商品名) (対照)
 (B) シミロン E P-7 にナリチリゲンジアミノマレオニトリルを1%添加 (本発明)
 (C) シミロン E P-7 にオタチリゲンジアミノマレオニトリルを1%添加 (本発明)
 (D) シミロン E P-7 にトリスユトロを1%添加 (比較)

第 2 表

	7 日 後		21 日 後	
	状 態	生菌数	状 態	生菌数
A	腐蝕具	1.7×10^6	腐 蝕	4.3×10^6
B	異状なし	3.3×10^4	異状なし	4.6×10^4
C	異状なし	2.9×10^4	異状なし	5.3×10^4
D	異状なし	7.6×10^4	腐 蝕具	3.1×10^7

実施例 3

第3表に示す組成の3種のエマルジョンペイント(A)に対して、

(B) アクリルジアミノマレオニトリル 0.2%

(C) フルフリゲンジアミノマレオニトリル 0.2%を添加し、30℃のフランクヤ中に1ヶ月放置し、変化の有無により成績を測定した。結果を第4表に示したが、本発明の有効性が認められた。

第 3 表

組 成	▲1	▲2
ポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分50%)	30	—
ポリメタクリル酸エマルジョン(固形分50%)	—	30
炭酸カルシウム	10	10
チタン 白	20	20
タ ル タ	10	10
2%CMC水溶液	10	10
10%カゼイン溶液	5	5
水	15	15

第 4 表

番号	条 件	状 態
A 1	A (対 照)	腐 敗 臭
	B (本 発 明)	変 化 な し
	C (本 発 明)	変 化 な し
A 2	A (対 照)	腐 敗 臭
	B (本 発 明)	変 化 な し
	C (本 発 明)	変 化 な し

実施例 4

(1-メチル-2-エトキシカルボニルピペリジン)ジアミノマレオニトリル15部をジメチルホルムアミド55部に溶かした製剤をダンボール中石紙の製紙工程中のリフラーにおいて用水に対して150 ppmの量を毎日24時間連続的に添加した場合(A)は10日後もスライムの発生が殆ど認められなかった。

これに対し無添加の場合(B)は4日後にスライムが発生し、ドライヤーに紙切れが顔着した。又、白水槽にスライムゴード(よこ80cm、

たて80cmの木片を吊り下げて5日後のスライム付着量を比較したところ(保しウェット)、(A)8.0g、(B)11.0gであり、スライム抑制に有効なことを示した。

特 許 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社
株式会社 パーマケム・アジア
代 理 人 弁 理 士 本 多 隆

6. 添付書類の目録

- (1) 劇 本 1 通
- (2) 明 細 書 1 通
- (3) 委 任 状 1 通
- (4) 出願審査請求書 1 通

6. 前記以外の発明者および特許出願人

(1) 発 明 者

〒100 東京都千代田区千代田 1-14-21

山 井 広 一 郎

〒460 愛知県名古屋市中区島田 1-1

山 井 広 一 郎

(2) 特 許 出 願 人

〒100 東京都千代田区日本橋人形町 8-1 番地

株式会社 パーマケム・アジア

代表取締役 山 井 広 一 郎